

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-327145

(43)公開日 平成11年(1999)11月26日

(51)Int.Cl'

G 0 3 F
7/039
7/004
H 0 1 L 21/027

識別記号

6 0 1
6 0 4

P I

G 0 3 F
7/039
7/004
H 0 1 L 21/30

6 0 1
5 0 4
5 0 2 R

審査請求 未請求 開示項の数3 OL (全14頁)

(21)出願番号

特願平10-132291

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日

平成10年(1998)5月14日

(72)発明者 河辺 保雅

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 佐藤 健一郎

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72)発明者 齐合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 深紫外線、特にArF エキシマレーザー光に対して、特に残謄率、レジストプロファイルが優れ、現像欠陥の問題を生じないとともに、半導体製造プロセス上安定性の優れたポジ型感光性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 環状脂肪族炭化水素骨格構造を含み、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、分子量が1000以下のスルホンアミド構造を含む化合物、含窒素環基性化合物及びフッソ系及び／またはシリコン系界面活性剤を含有するポジ型感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 環状脂肪族炭化水素骨格構造を含み、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 分子量が1000以下のスルホンアミド構造を含む化合物、(D) 含塩素基性化合物、及び(E) フッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤、を含有することを特徴とするボジ型感光性樹脂組成物。

【請求項2】更に(F) 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する分子量が2000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする請求項1記載のボジ型感光性樹脂組成物。

【請求項3】露光光源として、220nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項1又は2に記載のボジ型感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、さらにその他のフォトファブリケーション工程に使用されるボジ型感光性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは遠紫外線、X線、電子線等の短波長の光エネルギー線を用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるボジ型感光性樹脂組成物、特にArFエキシマレーザーを用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるボジ型感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路は高集成化が進み、LSIやVLSIが実用化されるとともに集積回路の最小パターン幅はサブハーフミクロンの領域に至り、さらに微細化が進んでいる。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。例えば64mビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで、高圧水銀灯の1線(365nm)が光源として使用され、256mビットDRAMの量産プロセスには、1線に変わりKrFエキシマレーザー(248nm)が露光光源として実用化してきた。また1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、ArFエキシマレーザー(193nm)、F₂エキシマレーザー(157nm)、X線、電子線の利用が有効であると考えられている(上野巧ら、「短波長フォトレジスト材料-ULSIに向けた微細加工-」、ぶんしん出版、1988年)。

【0003】特にArFエキシマレーザーが次世代の露光光源として注目され、ArFエキシマレーザ露光用の高感度、高解像力で、且つドライエッチング耐性に優れたレジストの開発が望まれている。従来の1線及びKrFエキ

シマレーザー露光用のレジスト材料においては、高いドライエッチング耐性を得るために、芳香族ポリマーを含有するレジストが広く用いられており、例えばノボラック樹脂系レジストあるいはポリビニルフェノール系の化学増幅型レジストが知られている。しかしながら、ドライエッチング耐性を付与する目的で導入された芳香族ポリマーを含有するレジストは、ArFエキシマレーザー光の波長域ではほとんど光を通さないために、レジスト膜の底部にまで露光することが困難であり、従来のレジストでは断面形状の良好なパターンが得られなかった。

【0004】また、レジストの透明性を改良するために芳香環を全く含まない脂肪族ポリマー、例えばポリメチルメタクリレートを用いる方法が知られている(J.Vac.Sci.Techol., B9, 3357(1991))。しかしながら、これらのポリマーを用いる時には、ドライエッチング耐性が十分でなく、実用的でない。ArFエキシマレーザ露光用のレジスト材料の開発に当たっては、透明性が良好で、高いドライエッチング耐性の両方を有することが最大の課題とされている。

【0005】一方近年、脂環式炭化水素基を含有するレジストが、芳香族基と同様のドライエッチング耐性を示し、且つArFエキシマレーザー光の吸収が小さいことがProc. SPIE, 1672, 66(1992)で報告され、注目されるようになってきた。脂環式炭化水素基を含有するポリマーをレジストに応用する試みは古くからなされ、例えば特開昭60-195542号、特開平1-217453号、特開平2-59751号ではノルボルネン系のポリマーが開示されており、特開平2-146045号には環状脂肪族炭化水素骨格と無水マレイン酸単位を有するアルカリ可溶性樹脂が種々開示されている。また、特開平5-30515号ではノルボルネンと酸分解基で保護されたアクリル酸系エステルの共重合体が、特開平4-39565号、特開平5-265212号、特開平5-80515、特開平7-234511号では側鎖にアダマンタン骨格を有する共重合体が開示され、特開平7-252324号、特開平9-221526号では、有機環式炭化水素基を有する炭素数7~12の脂肪族環式炭化水素基がポリマーの側鎖に連結した化合物、例えば、トリシクロ[5,2,1,0.2.6]デカンシメチレン基、トリシクロ[5,2,1,0.2.6]デカンシイル基、ノルボルナンシイル基、ノルボルナンジメチル基、アダマンタンシイル基が、また、特開平7-199467号にはトリシクロデカニル基、シシクロヘンテニル基、シシクロヘンテニルオキシエチル基、ノルボニル基、シクロヘキシリ基がポリマーの側鎖に連結した化合物が開示されている。更に、特開平9-325498号にはシクロヘキサン及びイソボルニル骨格を主鎖に有する重合体が、特開平9-230595号、特開平9-244247号、特開平10-10739号、WO97-33198、EP794458、EP789278号にはシシクロオレフィン等の各種環状オレフィン類が主鎖に導入された重合体が開示され、特開平8-32925号、特開平9-230597号にはテルペノイド骨格の内、メンチル基またはメンチル誘導体基を

30

40

49

50

59

69

79

89

99

109

119

129

139

149

159

169

179

189

199

209

219

229

239

249

259

269

279

289

299

309

319

329

339

349

359

369

379

389

399

409

419

429

439

449

459

469

479

489

499

509

519

529

539

549

559

569

579

589

599

609

619

629

639

649

659

669

679

689

699

709

719

729

739

749

759

769

779

789

799

809

819

829

839

849

859

869

879

889

899

909

919

929

939

949

959

969

979

989

999

1009

1019

1029

1039

1049

1059

1069

1079

1089

1099

1109

1119

1129

1139

1149

1159

1169

1179

1189

1199

1209

1219

1229

1239

1249

1259

1269

1279

1289

1299

1309

1319

1329

1339

1349

1359

1369

1379

1389

1399

1409

1419

1429

1439

1449

1459

1469

1479

1489

1499

1509

1519

1529

1539

1549

1559

1569

1579

1589

1599

1609

1619

1629

1639

1649

1659

1669

1679

1689

1699

1709

1719

1729

1739

1749

1759

1769

1779

1789

1799

1809

1819

1829

1839

1849

1859

1869

1879

1889

1899

1909

1919

1929

1939

1949

1959

1969

1979

1989

1999

2009

2019

2029

2039

2049

2059

2069

2079

2089

2099

2109

2119

2129

2139

2149

2159

2169

2179

2189

2199

2209

2219

2229

2239

2249

2259

2269

2279

2289

2299

2309

2319

2329

2339

2349

2359

2369

2379

2389

2399

2409

2419

2429

2439

2449

2459

2469

2479

2489

2499

2509

2519

2529

2539

2549

2559

2569

2579

2589

2599

2609

2619

2629

2639

2649

2659

2669

2679

2689

2699

2709

2719

2729

2739

2749

2759

2769

2779

2789

2799

2809

2819

2829

2839

2849

2859

2869

2879

2889

2899

2909

2919

2929

2939

2949

2959

2969

2979

2989

2999

3009

3019

3029

3039

3049

3059

3069

3079

3089

3099

3109

3119

3129

3139

3149

3159

3169

3179

3189

3199

3209

3219

3229

3239

3249

3259

3269

3279

3289

3299

3309

3319

3329

3339

3349

3359

3369

3379

3389

3399

3409

3419

3429

3439

3449

3459

3469

3479

3489

3499

3509

3519

3529

3539

3549

3559

3569

3579

3589

3599

3609

3619

3629

3639

3649

3659

3669

3679

3689

3699

3709

3719

3729

3739

3749

3759

3769

3779

3789

3799

3809

3819

3829

3839

3849

3859

3869

3879

3889

3899

3909

3919

3929

3939

3949

3959

3969

3979

3989

3999

4009

4019

4029

4039

4049

4059

4069

4079

4089

4099

4109

4119

4129

4139

4149

4159

4169

4179

4189

4199

4209

4219

4229

4239

4249

4259

4269

4279

4289

4299

4309

4319

4329

4339

4349

4359

4369

4379

4389

4399

4409

4419

4429

4439

4449

4459

4469

4479

4489

4499

4509

4519

4529

4539

4549

4559

4569

4579

4589

4599

4609

4619

4629

4639

4649

4659

4669

4679

4689

4699

4709

4719

4729

4739

4749

4759

4769

4779

4789

4799

4809

4819

4829

4839

4849

4859

4869

4879

4889

4899

4909

4919

4929

4939

4949

4959

4969

4979

4989

4999

5009

5019

5029

5039

5049

5059

5069

5079

5089

5099

5109

5119

5129

5139

5149

5159

5169

5179

5189

5199

5209

5219

5229

5239

5249

5259

5269

5279

5289

5299

5309

5319

5329

5339

5349

5359

5369

5379

5389

5399

5409

5419

5429

5439

5449

5459

5469

5479

5489

5499

5509

5519

5529

5539

5549

5559

5569

5579

5589

5599

5609

5619

5629

5639

5649

5659

5669

5679

5689

5699

5709

5719

5729

5739

5749

5759

5769

5779

5789

5799

5809

5819

5829

5839

5849

5859

5869

5879

5889

5899

5909

5919

5929

5939

5949

5959

5969

5979

5989

5999

6009

6019

6029

6039

6049

6059

6069

6079

6089

6099

6109

6119

6129

6139

6149

6159

6169

6179

6189

6199

6209

6219

6229

6239

6249

6259

6269

6279

6289

6299

6309

6319

6329

6339

6349

6359

6369

6379

6389

6399

6409

6419

6429

6439

6449

6459

6469

6479

6489

6499

6509

6519

6529

6539

6549

6559

6569

6579

6589

6599

6609

6619

6629

6639

6649

6659

6669

6679

6689

6699

6709

6719

6729

6739

6749

6759

6769

6779

6789

6799

6809

6819

6829

6839

6849

6859

6869

6879

6889

6899

6909

6919

6929

6939

6949

6959

6969

6979

6989

6999

7009

7019

7029

7039

7049

7059

7069

7079

7089

7099

7109

7119

7129

7139

7149

7159

7169

7179

7189

7199

7209

7219

7229

7239

7249

7259

7269

7279

7289

7299

7309

7319

7329

7339

7349

7359

7369

7379

7389

7399

7409

7419

7429

7439

7449

7459

7469

7479

7489

7499

7509

7519

7529

7539

7549

7559

7569

7579

7589

7599

7609

7619

7629

7639

7649

7659

7669

7679

7689

7699

7709

7719

7729

7739

7749

7759

7769

7779

7789

7799

7809

7819

7829

7839

7849

7859

7869

7879

7889

7899

7909

7919

7929

7939

7949

7959

7969

7979

7989

7999

8009

8019

8029

8039

8049

8059

8069

8079

8089

8099

8109

8119

8129

8139

8149

8159

8169

8179

8189

8199

8209

8219

8229

8239

8249

8259

8269

8279

8289

8299

8309

8319

8329

8339

8349

8359

8369

8379

8389

8399

8409

8419

8429

8439

8449

8459

8469

8479

8489

8499

8509

8519

8529

8539

8549

8559

8569

8579

8589

8599

8609

8619

8629

8639

8649

8659

8669

8679

8689

8699

8709

8719

8729

8739

8749

8759

8769

8779

8789

8799

8809

8819

8829

8839

8849

8859

8869

8879

8889

8899

8909

8919

8929

8939

8949

8959

8969

8979

8989

8999

9009

9019

9029

9039

9049

9059

9069

9079

9089

9099

9109

9119

9129

9139

9149

9159

9169

9179

9189

9199

9209

9219

9229

9239

9249

9259

9269

9279

9289

9299

9309

9319

9329

9339

9349

9359

9369

9379

9389

9399

9409

9419

9429

9439

9449

9459

9469

9479

9489

9499

9509

9519

9529

9539

9549

9559

9569

9579

9589

9599

9609

9619

9629

9639

9649

9659

9669

9679

9689

9699

9709

9719

9729

9739

9749

9759

9769

9779

9789

9799

9809

9819

9829

9839

9849

9859

9869

9879

9889

9899

9909

9919

9929

有する化合物が好ましいことが記載されている。

【0006】また、リソグラフィープロセスに起因する欠陥が歩留まり低下の大きな要因の一つになっており、最近、特に重要な問題となっている。例えば、現像欠陥は一般に液盛り時の気泡と現像液中の溶存气体によるマイクロバブルが一因となり欠陥を発生させると言われており（平野ら：第42回応用物理学会講演予行集27p-ZW-9(1996)）、ウエファーが大口径化し、現像液の吐出量が増加するに従って、さらに気泡対策が重要となっている。これらの気泡対策として、ソフトに現像液が吐出されるような装置上の改良（サイエンスフォーラム社出版、ULSI製造コンタミネーションコントロール技術、41(1992)、参照）や溶存气体の脱気機構の付加により気泡の低減の試みがなされているものの十分満足できるレベルではない。

【0007】また、現像欠陥を低減するために、現像液中にノニオン系の界面活性剤を添加し、現像液の滑れ性を向上させ気泡剥離を促進する工夫や、ノボラック系のレジスト中の界面活性剤の種類と添加量を最適化することで親和性を向上させる試みがなされてきた（藤島ら：第42回応用物理学会講演予行集27p-ZW-7(1996)）。しかし、これらの方法では非芳香族系のポリマーを用いたArF用の化学增幅系レジストの現像欠陥を低減することは、十分でないばかりか、むしろ、逆効果になる場合さえあり、現像欠陥を低減するためにどのように対処していくのか、これまで全く改良の指針がなかった。しかも現像欠陥を低減するために、レジストの親和性を向上させると残渣率やプロファイルが劣化する傾向があり両立化が極めて困難であった。

【0008】さらに、従来の芳香族系のポリマーを用いたKrF用ポジ型化学增幅系レジストでは、例えばProc. SPIE 1672, 46, (1992)、Proc. SPIE 2438, 551, (1995)、Proc. SPIE ,2438, 563(1995)、Proc. SPIE 1925, 14, (1993)、J. Photopolym. Sci. Tech. Vol. 8, No. 4, 535(1995)、J. Photopolym. Sci. Tech. Vol. 5, No. 1, 207(1992)、J. Photopolym. Sci. Tech. Vol. 8, No. 4, 561(1995)、Jpn. J. Appl. Phys. 33, 7023(1994) 等に報告されているように、露光から熱処理(PEB)までの放置時間が長くなるに従い、発生した酸が拡散したり、また、曝露気中の塩基性不純物によりレジスト表面部の酸が失活してしまい、感度や現像後のレジストパターンのプロファイルや線幅が変化してしまうという問題があった。これらを解決する手段として、芳香族系のポリマーを用いた化学增幅系レジストにアミンを添加する技術が、特開昭63-149645号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232705号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-2606号、特開平5-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-506840号、特開平7-333844

号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110538号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292706号、特開平9-325495号、特表平7-508840号、US5525453号、US5629134号、US5667938号等に多く開示されており公知である。しかしながらこれらのアミンを環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する非芳香族系のポリマーを用いたArF用の化学增幅系レジストに添加すると確かに、芳香族系のポリマーを用いた場合と同様、感度変化や現像後のレジストパターンのプロファイル変化や線幅変化に対して効果があるものの、前記現像欠陥が極めて劣る結果となりその対策が望まれていた。

【0009】他方、感度向上やレジストパターンの形状改善を目的として、KrFエキシマレーザー光用の化学增幅レジスト組成物にカルボン酸化合物やスルホン酸アミド化合物を添加することが特開平7-92679号、特開平5-181279号、特開平5-181263号、特開平7-92680号に開示され、特開平6-214391号、特開平9-5987号、WO94/01805号にはアミド化合物やイミド化合物を添加することが開示され公知である。また、特開平9-6001号公報にはアミンとカルボン酸化合物を添加し、感度、解像力に優れ、露光からPEBの間の引画経時安定性を改良することが、提案されている。

【0010】ところが、特開平9-6001号で好ましいものとして開示されている強塩基性で低沸点のアミン（例えばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン）と芳香族カルボン酸（例えばサリチル酸、ニトロ安息香酸、フタル酸）を環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する非芳香族系のポリマーを用いたArFエキシマレーザー光用の化学增幅系レジスト組成物に添加すると、KrFエキシマレーザー光用の化学增幅レジスト組成物の場合と同様、露光からPEBの間の引画経時安定性に対して効果がみられるものの、前記現像欠陥が極めて劣る結果となり、その対策が望まれていた。また、低沸点のアミンはPEBの間に蒸発しやすい傾向のためアミンの添加効果が全く発現しなくなったり、ホットプレートなどの半導体製造に用いられる装置をアミンで汚染してしまうなどのプロセス上の問題があった。

【0011】同様に、特開平5-181263号、特開平7-92680号に開示されているスルホン酸アミド化合物を環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する非芳香族系のポリマーを用いたArFエキシマレーザー光用の化学增幅系レジスト組成物に添加すると、確かに表面難溶化層の形成は抑制されるものの、現像欠陥が発生してしまうという問題点を有していた。

【0012】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は深紫外線、特にArFエキシマレーザー光に対する、特に残膜

率、レジストプロファイルが優れ、現像欠陥の問題を生じないとともに、半導体製造プロセス上安定性の優れたポジ型感光性樹脂組成物を提供するものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ポジ型感光性樹脂組成物の構成材料を鋭意検討した結果本発明に至った。即ち、本発明は下記構成によって達成される。

(1) (A) 環状脂肪族炭化水素骨格構造を含み、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体。

(B) 活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(C) 分子量が1000以下のスルホンアミド構造を含む化合物、(D) 含塩素塩基性化合物、及び(E) フッソ系及び/またはシリコン系界面活性剤、を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

(2) 更に(F) 酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する分子量が2000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

(3) 露光光源として、220nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【0014】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、前記の現像欠陥に対し特異的に優れた効果を有する。その理由は明白ではないが、(C)スルホンアミド化合物と、(D)含塩素塩基性化合物と、(E)特定の界面活性剤との組み合わせにより得られたものと思われる。例えば(C)スルホンアミド化合物と、(E)特定の界面活性剤だけの組み合わせでは、本発明の効果は実現できなかった。

【0015】

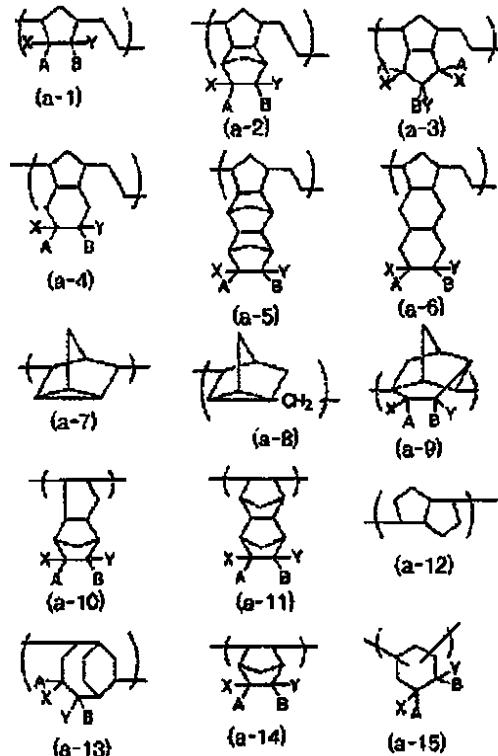
【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。まず、本発明における(A)環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体としては、従来知られているものを用いることができるが、その重合体の具体例としては、例えば下記(a-1)～(a-15)で表されるような

主鎖に環状脂肪族炭化水素骨格単位を有し、酸の作用により分解する基(酸分解性基ともいいう)を有する重合体や、側鎖に環状脂肪族炭化水素骨格を有する下記(b-1)～(b-6)で表される裸り返し単位と、酸分解性基を有する重合体を挙げることができる。

【0016】また、下記(a-1)～(a-15)、(b-1)～(b-7)で表される構造単位等の環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する構造単位以外に、下記(c-1)～(c-4)で表される構造単位を共重合成分として含んでもよい。

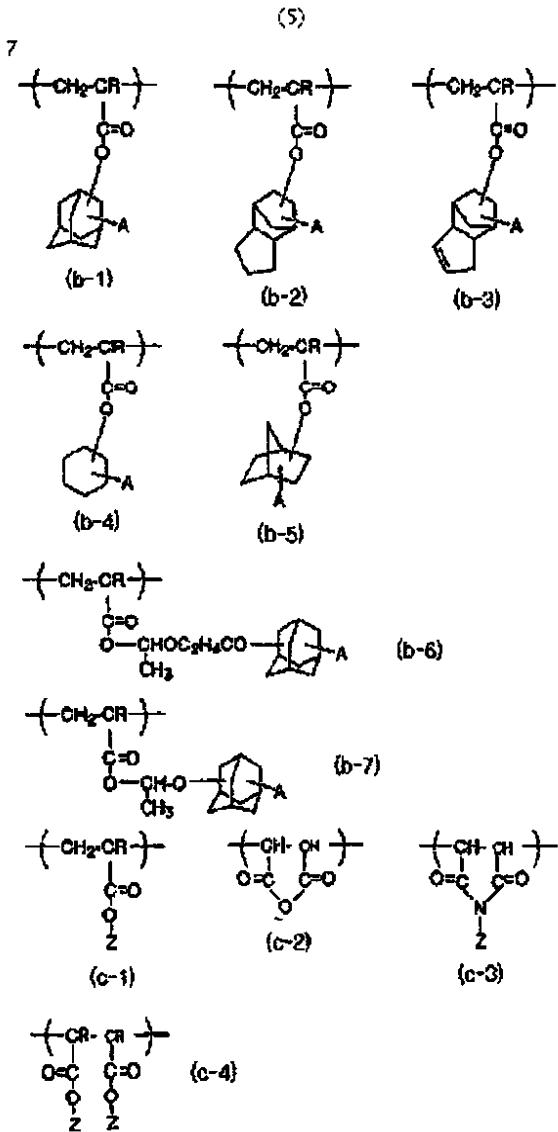
【0017】

【化1】



【0018】

【化2】



【0019】前記(a-1)～(a-15), (b-1)～(b-7)で表される構造単位において、A, Bは各々独立に水素原子、水酸基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、炭素数が1～10個の置換もしくは非置換の、アルキル基、アルコキシ基又はアリル基を表し、AとBとが結合して環を形成してもよい。X, Yは、各々独立に酸の作用により分解する基を表す。前記式(b-1)～(b-7), (c-1)～(c-4)においてRは水素原子、メチル基等の炭素数1～3個のアルキル基を表す。Zは水素原子、炭素数が1～10の置換もしくは非置換のアルキル基、アルコキシカルボニル基もしくは酸の作用により分解する基を表す。)

【0020】上記において、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブロキシカルボニル基等が挙げられる。炭素数が1～10個のアルキル基としては、置換されていてもよい、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基が挙げられ、具体的

には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられる。炭素数が1～10個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-ブロキシ基、t-ブロキシ基、ブロボキシ基、イソブロボキシ基等が挙げられる。炭素数が1～10個のアリル基としては、2-ブロベニル基等が挙げられる。AとBとが結合して形成する環としては、AとBが結合して-C(=O)-O-C(=O)-, -C(=O)-NH-C(=O)-, -CH₂-C(=O)-O-C(=O)-等を形成して環となつたものが挙げられる。

【0021】酸の作用により分解する基としては、-(CH₂)_n-COOR_a基もしくは-(CH₂)_n-OCOR_b基が挙げられる。ここでR_aは、炭素数2～20個の炭化水素基を表し、その炭化水素基としては、

t-ブチル基、ノルボルニル基、シクロデカニル基等が挙げられる。Rbとしては、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロビラニル基、エトキシエチル基、イソプロピルエチル基等のアルコキシエチル基、ラクトン基、又はシクロヘキシロキシエチル基を表す。nは0又は1を表す。

【0022】上記各基における異なる置換基としては、ハログン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0023】前記(a-1)~(a-6)で表される構造単位を有する重合体は、例えば、環状オレフィン類をメタセシス触媒の存在下、有機溶媒中、あるいは非有機溶媒中で開環重合することによって得られる。開環(共)重合は例えば、W.L.Truet等;J.Am.Chem.Soc.,82,2337(1960)やA.Pacreau;Macromol.Chem.,189,2585(1987)および特開昭51-31800号、特開平1-197460号、特開平2-42094号、EP0789278号等に記載の合成方法により容易に重合できる。ここで用いられるメタセシス触媒とは、例えば高分子学会編:高分子の合成と反応(1),共立出版p375-381(1992)や特開昭49-77999号に記載の化合物、具体的にはタンゲステン及び/またはモリブデン系などの遷移金属のハログン化合物と有機アルミニウム化合物またはこれらと第三成分とからなる触媒系が用いられる。

【0024】上記タンゲステンおよびモリブデン化合物の具体例としては、五塩化モリブデン、六塩化タンゲステンおよびタンゲステンオキシテトラクロライドが挙げられ、有機アルミニウム化合物としては、トリエチアルミニウム、トリイソブチアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジエチアルミニウムモノクロライド、ジ-n-ブチアルミニウムモノクロライド、エチアルミニウムセスキクロライド、ジエチアルミニウムモノブドオキサイドおよびトリエチアルミニウム-水(モル比1:0.5)が挙げられる。開環重合をおこなうにあたり、上記タンゲステンまたはモリブデンの化合物1モルに対する有機アルミニウム化合物の使用割合は0.5モル以上が好ましい。重合活性等を向上させる目的で用いられる第三成分の触媒としては、水、過酸化水素、酸素含有有機化合物、チッソ含有有機化合物、ハログン含有有機化合物、リン含有有機化合物、硫黄含有有機化合物、金属含有有機化合物が挙げられ、タンゲステンまたはモリブデン化合物1モルに対して5モル以下の割合で併用される。单量体に対する触媒の使用割合は、それらの種類にもよるが通常、单量体100モルに対して0.1~20モルの割合で使用される。

【0025】開環(共)重合における重合温度は-40°C~+150°Cが好ましく、不活性ガス雰囲気中で行うのが望ましい。使用される溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンの様な脂肪族炭化水素、シクロヘンタン、シクロヘキサンの様な脂环族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、塩化メチレン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロ

ロエチレン、1-クロロプロパン、1-クロロブタン、1-クロロヘンタン、クロロベンゼン、ブロムベンゼン、o-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼンの様なハログン化炭化水素ならびにジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランの様なエーテル系化合物が挙げられる。

【0026】このような開環(共)重合により得られた樹脂を水素化反応により、本発明に用いられる重合体が得られる。水素化反応において用いられる触媒は通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられているものを使用することができる。例えば、不均一触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ルテニウム、ロジウムなどの貴金属触媒をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などが挙げられる。また、均一触媒としては、ナフテン酸ニッケル/トリエチアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリエチアルミニウム、オクテン酸コバルト/n-ブチルリチウム、チタノセンシクロリド/ジエチアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどのロジウム触媒を挙げることができる。これらの触媒のうち、不均一触媒を用いるほうが反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる重合体が着色しないので好都合である。水素添加反応は、常圧~300気圧、好ましくは3~200気圧の水素ガス雰囲気下において、0~200°C、好ましくは20~180°Cで行うことができる。水素添加率は通常50%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。水素添加率が50%未満の場合には、レジストの熱安定性や経時安定性を悪化させて好ましくない。

【0027】所定時間反応後、得られた本発明の重合体と未反応の单量体成分、溶剤等を分離する目的で減圧蒸留、精製を行うのが好ましい。この様にして得られた本発明の樹脂は、屈折率検知器をつけたゲル浸透クロマトグラフィで、保持時間を分子量既知のポリスチレンと比較して測定され、重合平均分子量が求められる。

【0028】前記(a-7)~(a-15)で表される重合体は、例えば、フリーラジカル開始剤の有効量の存在下環状脂肪族炭化水素モノマーのラジカル(共)重合により通常合成できる。具体的には、J.Macromol.Sci.Chem.A-5(3)491(1971)、同A-5(8)1339(1971)、Polym.Lett.Vol.2,469(1964)、US3143533号、US3261815号、US3510461号、US3793501号、US3703501号、特開平2-146045号記載の方法により合成できる。ラジカル(共)重合に用いられる好ましい開始剤は2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)や過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル等を挙げることができる。通常、開始剤の濃度は单量体の総重量に対して約0.01から10重量%、好ましくは約0.1から5重量%の範囲になる。反応温度は高齢化に変えられ、通常室温から250°Cの範囲、好ましくは40°Cから200°Cの範囲、さらに好ましくは60°Cから160°Cの範囲である。

【0029】重合もしくは共重合は有機溶剤中で行なう

のが好ましい。所定の温度で出発物質を溶解し、また生成物の混合物をも溶解する溶剤が好ましい。好ましい溶剤は共重合する单量体の種類によつても変わるが、例えばトルエンのような芳香族炭化水素類、酢酸エチルのような脂肪族または芳香族エスチル類、およびテトラヒドロフランのような脂肪族エーテル類が挙げられる。所定時間反応後、得られた本発明の樹脂と未反応の单量体成分、溶剤等を分離する目的で減圧蒸留、精製を行うのが好ましい。この様にして得られた本発明に用いられる重合体は、屈折率検知器をつけたゲル浸透クロマトグラフィで、保持時間を分子量既知のポリスチレンと比較して測定され、重量平均分子量が求められる。

【りり30】(b-1)～(b-7)の構造単位を有する重合体、あるいは共重合成分(c-1)～(c-4)を含むものは、フリーラジカル開始剤の有効量存在下でラジカル(共)重合により合成できる。本発明に用いられる重合体中、環状脂肪族炭化水素骨格構造を含む繰り返し単位の含有量は全单量体の繰り返し単位に対して、10モル%以上が好ましく、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上である。また、本発明に用いられる重合体中、酸分解性基を有する繰り返し単位の含有量は全单量体の繰り返し単位中10～90モル%であり、好ましくは15～85モル%、更に好ましくは20～80モル%である。また、本発明に用いられる重合体中、(c-1)～(c-4)で表される単位等の他の共重合成分の含有量は全单量体の繰り返し単位中3～60モル%が好ましく、より好ましくは5～55モル%、更に好ましくは10～50モル%である。

【0031】本発明で用いられる重合体は、重量平均分子量が1500～10000の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは2000～7000の範囲、特に好ましくは3000～5000の範囲である。分子量が1500未満では耐ドライエッキング耐性、耐熱性、基板との密着性が不十分であり、分子量が10000を越えるとレジスト感度が低下するため好ましくない。また、本発明で用いられる重合体の分散度(Mw/Mn)は好ましくは1.0～6.0、より好ましくは1.0～4.0であり、小さいほど耐熱性、画像性能(レジストプロファイル、デフォーカスラチチュード等)が良好となる。

【0032】本発明において、上記(A)の重合体の感光性組成物(溶媒は除く)中の添加量としては、全固形分に対し50～99.7重合%、好ましくは70～99重合%である。本発明においては、上記本発明における重合体以外に、必要により他のポリマーを併用することもできる。そのような他のポリマーとしては、上記(A)の重合体と相溶するものであればよく、例えばポリp-ヒドロキシスチレン、水素化ポリp-ヒドロキシスチレン、ノボラック樹脂等が挙げられる。本発明の組成物において、他のポリマーの好ましい使用範囲は、本発明における重合体100重合部あたり、30重合部以下、好ましくは20重合部以下、特に好ましくは10重合部以下の割合で混合できる。

【0033】次に、本発明のポジ型感光性組成物における(B)の活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物(光酸発生剤ともいいう)について説明する。本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の例としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいは紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線またはイオンビームにより酸を発生するマイクロフィトレジストで公知の光酸発生剤およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0034】これらのうち本発明において使用されるのに好ましいものは、220nm以下の波長の範囲の光で酸を発生する光酸発生剤であることが好ましく、なお、本発明の(A)の重合体との混合物が有機溶剤に十分溶解するものであればいかなる光酸発生剤でもよい。また、单独、もしくは2種以上を混合して用いたり、適當な増感剤と組み合わせて用いてもよい。使用可能な光酸発生剤の例としては、例えばJ.Org.Chem.Vol.43, No.15, 3055(1978)に記載のトリフェニルスルホニウム鹽類等及び特願平9-279071号に記載の他のオニウム塩(スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、シアゾニウム塩、アンモニウム塩)も用いることができる。オニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムデシルベンセンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホニウム、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等を挙げることができる。

【0035】また、特開平3-103854号、特開平3-103856号、特開平4-1210960号で表されるシアゾジスルホン類やシアゾケトスルホン類、特開昭64-18143号、特開平2-245756号に記載のイミノスルホネート類、特開平2-71270号に記載のシスルホン類も好適に用いることができる。更に、USP3849137号、特開昭63-26653号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の光により酸を発生する基をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した化合物も用いることができるし、特開平7-25846号、特開平7-28237号、特開平7-92675号、特開平8-27125号記載の2-オキソシクロヘキシル基を有する脂肪族ア

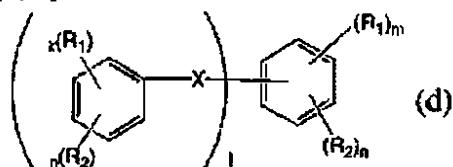
ルキルスルホニウム塩類、及びN-ヒドロキシスクシンイミドスルホネート類、さらにはJ.Photopolym.Sci., Tech., Vol.7, No.3, 423(1994)に記載のスルホニウム塩なども好適に用いることができ、単独でもしくは2種以上の組み合わせて用いられる。

【0036】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量(塗布溶媒を除く)を基準として、通常0.001~40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~20重量%。更に好ましくは0.1~5重量%の範囲で使用される。光酸発生剤の添加量が0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また、添加量が40重量%より多いとレジストの光吸收が高くなりすぎプロファイルの劣化やプロセス(特にピーク)マージンが狭くなり好ましくない。

【0037】次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる(C)分子量が1000以下のスルホンアミド構造を含む化合物について説明する。(C)の化合物の分子量は、好ましくは200~900であり、より好ましくは300~800である。上記スルホンアミド構造を含む化合物としては、例えば下記一般式(d)で表される化合物を挙げることができる。

【0038】

【化3】

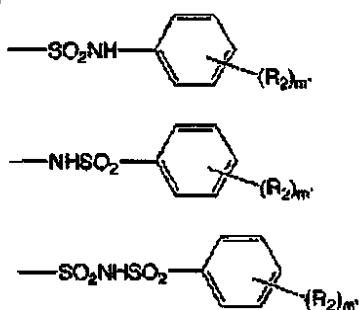


【0039】(式中、R₁は、

30

【0040】

【化4】



40

【0041】を表し、R₁は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、低級アルキル基、アミノ基、-SO₂NH₂基を表し、複数のR₁が互いに結合して環を形成してもよい。Xは単結合あるいは、-C(R₁)(R₁)-、-O-、-SO₂-、-NH-、-SO₂NH-又は-SO₂NHSO₂-を表し、R₂又はR₃は各々独立に水素原子、水酸基、メチル基、又はエチル基を表す。

m, m', nは各々1又は2を表し、kは、0, 1又は2を表し、lは0, 1, 2又は3のいずれかを表す。)

10 上記において、低級アルキル基としては、炭素数1~4個のアルキル基が好ましく具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

【0042】また、R₁において、複数のR₁のうち2つが結合して形成する環としては、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。

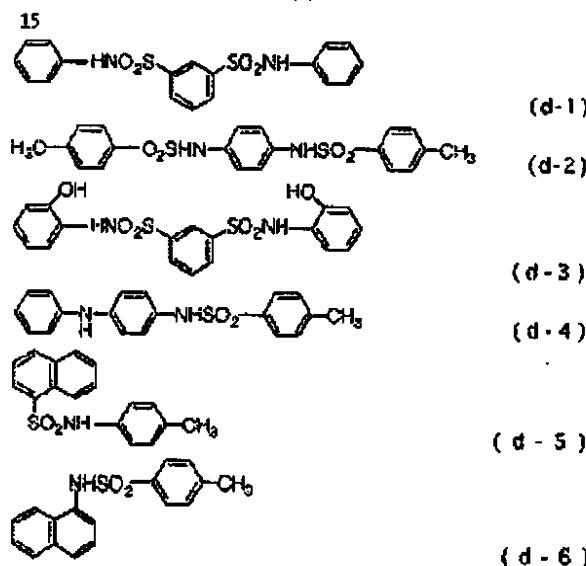
【0043】上記一般式で表される化合物の具体例としては、例えば、次の化合物を挙げることができ、これらは2種以上を混合して用いることもできる。

【0044】

【化5】

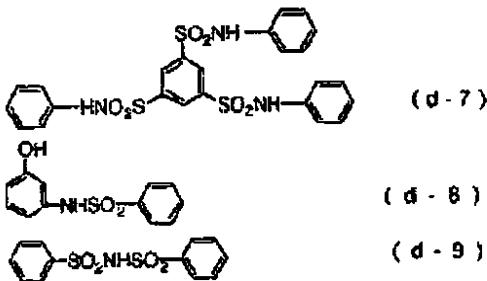
特開平11-327145

16



[0045]

[化6]



[0046] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる上記スルホンアミド構造を含む化合物の使用量は、感光性樹脂組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~15重量部、好ましくは0.01~10重量部である。0.001重量部未満では本発明の効果が十分に得られず、15重量部を超えると残謫率が低下するので好ましくない。また、本発明の効果を損なわない範囲で、低分子脂肪族非環状カルボン酸や芳香族カルボン酸を混合してもよいが、カルボキシル基を有する重合体、例えばスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体及びカルボキシル基置換ノルボルネン重合体などのオリゴマー添加は、レジストプロファイルを劣化させて好ましくない。

[0047] 次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる(D)含蓄素塩基性化合物について説明する。含蓄素塩基性化合物としては、有機アミンや塩基性のアンモニウム塩やスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよく、室温で液体のアミンであれば高沸点150°Cのアミンが好ましく、固体アミンであれば融点が100°C以上のものが特に好ましい。

[0048] 即ち、特開昭63-149640号、特開平5-249652号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249653号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-145558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-156871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、US5525453号、US5629134号、US567938号等、に記載の有機アミンや塩基性のアンモニウム塩やスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよく、室温で液体のアミンであれば高沸点150°Cのアミンが好ましく、固体アミンであれば、融点が100°C以上のものが特に好ましい。

[0049] 具体的には、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノヘン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビンクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノビリジン、1-ナフチルアミン、ビペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ビペラジン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシリルアミン)、トリス(ヒドロキシメチルアミノメタン)、2-アミノ-2-メチル-1,3-ブロバンジオール、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビリジニウムp-トルエンスルホナート、2,4,6-トリメチルビリジニウムp-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムp-トルエンスルホナート、テトラブチルアンモニウムラクテート等が挙げられる。含蓄素塩基性化合物の使用量は、感光性組成物(溶媒を除く)100重量部に対し、通常、0.001~10重量部、好ましくは0.01~5重量部である。0.001重量部未満では本発明の添加効果が十分得られない。一方、10重量部を越えると感度

h

g

c e

ge g f

の低下や非露光部の現像性が著しく悪化する傾向がある。これら化合物は、単独で用いても良いし、2種以上混合して用いることもできる。

【0050】次に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる(E)フッソ系及び/またはシリコン系界面活性剤について説明する。フッソ系界面活性剤及び/またはシリコン系界面活性剤としては、フッ素原子を含有する界面活性剤、ケイ素原子を含有する界面活性剤、又はフッ素原子とケイ素原子の両方を含有する界面活性剤を挙げることができ、例えば、特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の公知のフッソ系及び/またはシリコン系界面活性剤を挙げることができるし、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

【0051】例えばエットップEF301、EF303(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーブ(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッソ系及び/またはシリコン系界面活性剤、ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤のうち、本発明ではフッ素原子とシリコン原子の両方を有する界面活性剤が、現像欠陥の改善の点で特に優れる。

【0052】これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分100重量部当たり、通常0.01重量部~2重量部、好ましくは0.01重量部~1重量部の割合で添加される。これらの界面活性剤は単独で使用しても良いし、また、いくつかの組み合わせて添加することもできる。

【0053】本発明のポジ型感光性組成物は必要に応じて酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する分子量が2000以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含むことができる。例えばProc.SPIE,2724,355(1996)や特開平8-15865号、US55310619号、US5372912号、J.Photopolym.Sci.,Tech.,Vol.10,N o.3,511(1997)に記載されているような酸分解性基を含有する、コール酸誘導体、デヒドロコール酸誘導体、デオキシコール酸誘導体、リトコール酸誘導体、ウルソコール酸誘導体やアピエチン酸誘導体のような脂環族化合物のようなもの、または、酸分解性基を含有するナフタレン誘導体などの芳香族化合物も用いることができる。さらに、特開平6-51519号記載の低分子の酸分解性溶解阻止化合物も220nmの透過性を悪化させないレベルの添加範囲で用いることができるし、1,2-ナフトキノンジアジト化合物も使用できる。

【0054】本発明において、上記低分子酸分解性溶解

阻止化合物を使用する場合、その添加量は感光性組成物の全重置(塗布溶媒を除く)を基準として、通常1~50重量%の範囲で用いられ、好ましくは3~40重量%、更に好ましくは5~30重量%の範囲で使用される。これらの低分子酸分解性溶解阻止化合物を添加すると前記現像欠陥がさらに改良されるばかりか耐ドライエッキング性の改良にも効果があることがわかった。

【0055】本発明のポジ型感光性組成物には必要に応じてさらに現像液に対する溶解促進性化合物、ハレーション防止剤、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、接着助剤、架橋剤、光堿基発生剤等を含有することができる。

【0056】好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効率よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、9-フルオレノン、ベンゾフェノンのような置換ベンゼン類、アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アシレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられ、これらの内、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は基板からの反射光を低減し、レジスト膜内の多重反射の影響を少なくさせることで、定在波改良の効果を発現する。

【0057】本発明の感光性組成物は塗布性を改良したり、現像性を改良する目的で下記界面活性剤を併用することができる。このような界面活性剤の例としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノルフィニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。

【0058】露光による酸発生率を向上させる為、下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p-p'テトラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロチオキサントン、アントロン、9-エトキシアントラセン、ビレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノン、アントラキノン、1,2-ナフトキノン等であるがこれらに限定されるものではない。これらの光増感剤は前記ハレーション防止剤としても使用可能である。

【0059】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶解した後、通常例えば孔径0.05μm~0.2μm程度のフィルターで通過することによって溶液として調整される。ここで使用される溶媒としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネット、プロピレングリコールモノエ

19

チルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、β-メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシリル、ジアセトンアルコール、N-メチルビロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は単独もしくは混合して用いられる。溶媒の選択は、前記組成物に対する溶解性や基板への塗布性、保存安定性等に影響するため重要であり、溶媒に含まれる水分もこれらの性能に影響するため、少ない方が好ましい。

【0060】さらに本発明の感光性樹脂組成物は、メタル等の金属不純物やクロロイオンなどの不純物成分を10ppb以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

【0061】上記感光性組成物を基板上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、ブリペーク(露光前加热)し、所定のマスクを通して220nm以下の波長の露光光で露光し、PEB(露光後ペーク)を行い、現像することにより良好なレジストパターンを得ることができ。ここで用いられる基板としては半導体装置その他の製造装置において通常用いられる基板であればよく、例えばシリコン基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板などが挙げられる。また、これらの基板上にさらに必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜、反射防止膜層などが存在してもよく、また各種の配線、回路などが作り込まれても良い。さらにまた、これらの基板はレジスト膜の密着性を高めるために、常法に従って疎水化処理されていても良い。適当な疎水化処理剤としては、例えば1,1,1,3,3-ヘキサメチルシラン(HMDS)などが挙げられる。

【0062】基板上に塗布されるレジスト膜厚は、約0.1μm～10μmの範囲が好ましく、ArF露光の場合は、0.1μm～1.5μm厚が推奨される。基板上に塗布されたレジスト膜は、約60～160°Cの温度で約30～300秒間ブリペークするのが好ましい。ブリペークの温度が低く、時間が短かければレジスト膜中の残感光剤が相対的に多くなり、密着性が劣化するなどの弊害を生じるので好ましくない。また、逆にブリペークの温度が高く、時間が長ければ、感光性組成物のバインダー、光酸発生剤などの構成成分が分解するなどの弊害が生じるので好ましくない。

【0063】ブリペーク後のレジスト膜を露光する装置としては市販の紫外線露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、KrFエキシマ露光装置、ArFエキシマ露光装置、F₂エキシマ露光装置等が用いられ、特に本発明ではArFエキシマレーザーを露光光源とする装置が好ま

23

しい。露光後ペークは酸を触媒とする保護基の脱離を生じさせる目的や定在波を消失させる目的、酸発生剤などを膜中に拡散させる目的等で行われる。この露光後ペークは先のプリペークと同様にして行うことができる。例えば、ベーキング温度は約50~160°C、好ましくは約90~150°Cである。

【0064】本発明の感光性樹脂組成物の現像液としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-ブロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAH)、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩、ピロール、ビペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5,4,0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4,3,0]-5-ノナン等の環状アミン類等のアルカリ水溶液を使用することができる。

【0065】更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類やケトン類などの親水性の有機溶剤やノニオン系や陰イオン性界面活性剤および陽イオン性界面活性剤や消泡剤等を適量添加しても使用することができる。これらの添加剤は、レシストの性能を向上させる目的以外にも基板との密着性を高めたり、現像液の使用量を低減せたり、現像時の気泡に起因する欠陥を低減させる目的等でアルカリ性水溶液に添加される。

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

特開平9-244247号、第4例に記載のノルボルネン試導体の開環重合体を水素化した重合体を、EP0789278号記載の方法に従って合成した。重合平均分子量は、22000であった。

[0067]

40 [153]



[0068] 合成例2：重合体Bの合成

特開平9-244247号、第1例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体を水素化した重合体を、EP0789278号記載の方法に従って合成した。重合平均分子量は、17000であった。

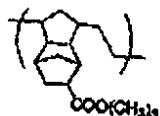
59 [0069]

h

g c e

ge g f

【化8】

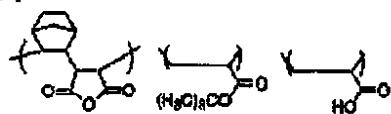


【0070】合成例3：重合体Cの合成

ノルボルネン、無水マレイン酸、アクリル酸 τ -ブチルおよびアクリル酸の共重合体を、特開平10-10739号、第7例に記載の方法に従って合成した。重壙平均分子量は、74000であり、各繰り返し単位のモル比は(下記式の左から)50/25/25であった。

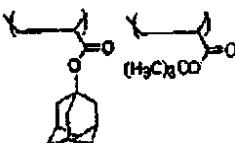
【0071】

【化9】



【0072】合成例4：重合体Dの合成

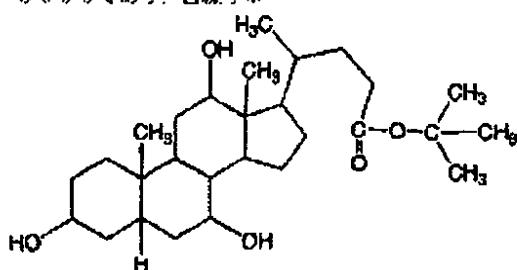
メタクリル酸アダマンチルとアクリル酸 τ -ブチルの共重合体を特開平7-234511号、第1例に記載の方法に従って合成した。重壙平均分子量は、5000であり、各繰り*



【0074】合成例5：酸分解性低分子化合物aの合成
コール酸12.7g(0.3モル)とチオニルクロライド120mlの混合物を1時間還流した。過剰のチオニルクロロドを除去し、得られた固体をテトラヒドロフラン150mlに溶かし、カリウム- τ -ブトキシド40g(0.35モル)を徐々に加え、反応混合物を6時間還流し、冷却し次いで水中に注いた。得られた固体を通過して集め、水で洗い減圧下で乾燥した。この精製物をn-ヘキサンで再結晶し70%の收率でコール酸- τ -ブチル(下記式)を得た。

【0075】

【化11】



【0076】

実施例、比較例(現像欠陥数の評価)

前記合成例1～4で得られた樹脂	10g
光酸発生剤(トリフェニルスルホニウムトリフレート)	0.06g
スルホンアミド化合物	0.25g
酸分解性低分子化合物	0.5g
含窒素塩基性化合物	0.10g
界面活性剤	0.05g

溶剤としてプロピレン glycol monomethyl ether acetate 57.4g

を表-1における割合で配合した感光性樹脂組成物を0.1 μm のテフロンフィルターにより通過した。スピンドルにてヘキサメチルシシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し120 $^{\circ}\text{C}$ で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.50 μm のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、マスクを通してArFエキシマレーザー光で露光し、露光後直ぐに110 $^{\circ}\text{C}$ で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23 $^{\circ}\text{C}$ で60秒間現像し、30秒間純水にてリノスした後乾燥した。このように

して得られたコンタクトホールパターンの形成されたサンプルをKLAテクニコール(株)製KLA2112機により現像欠陥数を測定(Threshold12, Pixel Size=0.39)した(現像欠陥数-I)。なお、比較のために露光しないで現像、リノスしたサンプルについても同様にして現像欠陥数を測定(Threshold12, Pixel Size=0.39)した(現像欠陥数-II)。結果を表-2に示す。表-2の結果から明らかなように本発明の組成物は、いづれも現像欠陥が極めて少なかった。

【0077】

【表1】

表-1 ポジ型感光性樹脂組成物の配方

	重合体	光吸收剤	スルホン アミド 化合物	解離性 低分子化合 物	含銀系基基 低分子化合物	界面活性 剤	溶剤
実施例1	A	PAG-1	SA-1	---	N-1	W-1	S-1
実施例2	B	PAG-1	SA-2	---	N-2	W-1	S-1
実施例3	C	PAG-1	SA-3	---	N-3	W-1	S-1
実施例4	D	PAG-1	SA-4	---	N-4	W-2	S-1
実施例5	B	PAG-1	SA-3	化合物a	N-1	W-2	S-1
実施例6	C	PAG-1	SA-2	化合物a	N-2	W-3	S-1
比較例1	A	PAG-1	---	---	---	---	S-1
比較例2	B	PAG-1	SA-5	---	---	W-1	S-1
比較例3	C	PAG-1	SA-6	---	---	W-1	S-1
比較例4	D	PAG-1	SA-5	---	N-5	---	S-1
比較例5	A	PAG-1	SA-5	---	N-5	W-4	S-1
比較例6	A	PAG-1	SA-1	---	---	W-1	S-1

【0078】PAG-1:トリフェニルスルホニウムトリフレート

SA-1:式(d-1)化合物

SA-2:式(d-2)化合物

SA-3:式(d-5)化合物

SA-4:式(d-6)化合物

SA-5:ベンゼンスルホン酸アミド

SA-6:4-メチルベンゼンスルホン酸アミド

N-1:ヘキサメチレンテトラミン

N-2:1,5-シアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

N-3:1,8-シアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

N-4:1,4-シアザビシクロ[2.2.2]オクタン

* N-5:トリエチルアミン

W-1:メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッソ系界面活性剤)

W-2:メガファックR08(大日本インキ(株)製)(フッソ系及びシリコン系界面活性剤)

W-3:ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)(シリコン系界面活性剤)

W-4:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

S-1:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート

【0079】

* 【表2】

表-2 現像欠陥数測定結果

	現像欠陥数-I	現像欠陥数-II
実施例1	3	4
実施例2	2	4
実施例3	2	5
実施例4	3	6
実施例5	0	0
実施例6	0	0
比較例1	65	342
比較例2	55	121
比較例3	39	66
比較例4	27	31
比較例5	23	32
比較例6	14	12

(14)

特開平11-327145

25

26

【0080】

【発明の効果】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、現像欠陥が極めて少なく、特にArF エキシマレーザー光な

どの220 nm以下の遠紫外光を露光光源とする半導体素子製造に必要な微細パターンの形成に有効に用いることが可能である。